

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-267814

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

A61K 7/00
A61K 7/48

(21)Application number : 06-083992

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1994

(72)Inventor : KANEKI HIROYUKI
OKAMOTO TORU
UCHIBORI HARUHI

(54) TOILET WATER TYPE EMULSIFIED COMPOSITION

(57)Abstract

PURPOSE: To obtain the subject emulsified composition containing a specified amphoteric substance and a surfactant at the boundary part between the oil phase as the inner phase and the water phase as the outer phase in an oil in water type emulsified composition containing a humectant and maintaining an aqueous solution state even when the amount of the oil components is high.

CONSTITUTION: This toilet water type emulsified composition is composed of oil components (4wt.% based on the whole composition), water and a humectant and prepared by using an amphoteric substance capable of forming a gel at the ordinary temperature in an aqueous system and a surfactant in combination. In this case, the amount of the oil components is 1 to 10 times the weight of the total amount of the amphoteric substance and the surfactant and the whole amphoteric substance and surfactant exist substantially on the interface of oil drops. The viscosity of the composition is 30cps and the amphoteric substance is preferably a 16C higher alcohol or higher fatty acid. As the surfactant, a cationic surfactant or an anionic surfactant is preferably used. The oil components used in this composition contain a semisolid oil component preferably in an amount of 15wt.% based on the whole oil components. The humectant is blended preferably in an amount of 10wt.% based on the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-267814

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/00

C

N

7/48

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平6-83992

(22) 出願日

平成6年(1994)3月29日

(71) 出願人

000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 発明者

鹿子木 宏之

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者

岡本 亨

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者

内堀 はるひ

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人

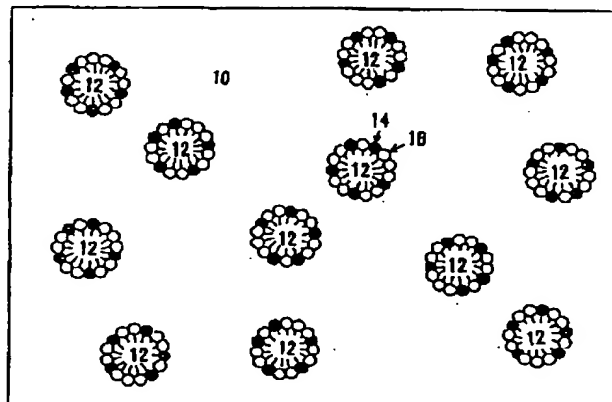
弁理士 岩橋 祐司

(54) 【発明の名称】 化粧水型乳化組成物

(57) 【要約】

【構成】 (1) 両親媒性物質-界面活性剤-水系において常温以上でゲルを形成し得るものの中から選択された両親媒性物質及び界面活性剤と、(2) 組成物中4重量%以上の油分と、(3) 水と、(4) 保湿剤と、を含み、両親媒性物質及び界面活性剤の合計量に対し、油分量が1~10倍量であり、前記両親媒性物質及び界面活性剤は、その実質的全量が油滴界面に存在し、系の粘度が30cps以下であることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【効果】 比較的多量の油分の配合にもかかわらず、化粧水状の物性をもたせることが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 両親媒性物質－界面活性剤－水系において常温以上でゲルを形成し得るものの中から選択された両親媒性物質及び界面活性剤と、組成物中4重量%以上の油分と、

水と、

保湿剤と、

を含み、

両親媒性物質及び界面活性剤の合計量に対し、油分量が1～10倍量であり、

前記両親媒性物質及び界面活性剤は、その実質的全量が油滴界面に存在し、系の粘度が30cps以下であることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物において、油分には、該油分に対し15重量%以上の半固型油分が含まれていることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の組成物において、保湿剤の合計量が組成物に対し10重量%以上であることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の組成物において、両親媒性物質及び界面活性剤の境界面存在量は、DSCによるピーク面積比で90%以上であることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の組成物において、両親媒性物質及び界面活性剤が、両親媒性物質－界面活性剤－水系において形成されるゲルの転移温度が60℃以上であるものの中から選択されることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の組成物において、乳化粒子径が0.15μm以下であることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【請求項7】 請求項1～6記載の組成物において、両親媒性物質は炭素鎖長が16以上である高級アルコール及び／又は高級脂肪酸よりなることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【請求項8】 請求項1～7記載の組成物において、界面活性剤がカチオン界面活性剤又はアニオン界面活性剤よりなることを特徴とする化粧水型乳化組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は化粧水型乳化組成物、特にその物性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 肌を若々しく保つためには、適切な潤いと油分を与えることが必要である。そして、一般的には潤いを与えるために化粧水を、また油分を与えるために乳液又はクリームを使用していた。しかしながら、このように化粧に二ステップ以上を費やすことは極めて繁雑であり、また現在の時間に追われる生活パターンを考慮すると、一ステップで潤い、油分の適切な調整を行なう

ことが強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、水分と油分とを一つの系に配合すると、該系は増粘して乳液又はクリーム状を呈し、化粧水を使用したときに望まれるみずみずしい潤いは得られない。また、化粧水状の使用感を求めるために油分を減量すると、逆に油分の補給が不十分となりエモリエント効果が十分に発揮されず、両者を一品でまかなうことは極めて困難であった。さらに、高い保湿効果を得るために多くの保湿剤を配合する場合、なじみが悪い、ぬめり感がある、或いはべたつく等の使用性の面での問題が生じる。この保湿剤に見られる使用性の面での問題点は、半固型状の油分を配合することで改善が認められるが、この半固型状の油分配合は、化粧水状のみずみずしい潤い感を大きく阻害するものである。

【0004】 本発明は前記従来技術の課題に鑑みみなされたものであり、その目的は粘度30cps以下という水溶液状の物性を有し、しかも油分を比較的多く配合することのできる化粧水型乳化組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討進めた結果、保湿剤を配合した水中油型乳化組成物において、内相である油相と、外相である水相との境界部に、水相中でゲルを形成し得る両親媒性物質及び界面活性剤の実質的全量を存在させることにより、比較的油分を大量に配合した場合にも水溶液状の物性を維持できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、一般に水中油型乳化組成物では、両親媒性物質と界面活性剤が水相中でゲルを形成し、基剤を固化させていると考えられている(Barry, B. W., J. Colloid Interface Sci., 28, 82-91 (1968)等)。

【0006】 この水中油型乳化組成物におけるゲル形成状態は、以下のように記述される(福島正二, セチルアルコールの物理化学, フレグランスジャーナル社, 1992, p112～116)。図1において、水相10中には油相12が分散されており、該水相10と油相12の境界面には界面活性剤14及び両親媒性物質16が存在し、水相10内での油相12の分散状態安定化が図られている。そして、水相10内にはさらに界面活性剤14及び両親媒性物質16が存在しており、該界面活性剤14及び両親媒性物質16の一部はラメラ構造18を水相中で形成し、ゲル構造が構築され、基剤が固化するとされている。

【0007】 このような水中油型乳化組成物は、強力な剪断力を有する乳化機で処理を行い、基剤を固化させているゲル構造体を破壊し、例えば図2に示すようにラメラ構造が微細な分散系(ベシクル)20となることによ

り、低粘度の液状の基剤を得ることができる（山口道広、野田 章、日化、26-32（1989））。しかしながら、ラメラ構造が微細に分散した系は、凝集によるブツの発生やゲル構造の再構築による粘度上昇等の不安定化の問題がある。

【0008】そこで、本発明者らは、両親媒性物質16-界面活性剤14-水10-油12で構成される水中油型乳化組成物のエマルション粒子を微細化し、水相中でゲルを形成している両親媒性物質16及び界面活性剤14をエマルション粒子界面に移行させ水相中のゲルの量を減少させること、及び安定なゲルを形成しゲル構造を破壊した後再びゲル構造を形成しにくい両親媒性物質及び界面活性剤の組合せを選択することにより、油分を比較的大量に配合した場合にも系を低粘度の化粧水状とし、商品レベルでの安定性の保証を可能したものである。即ち、図3に示す様に両親媒性物質16及び界面活性剤14のほぼ全量を油滴12の界面に移行させることにより、前記両親媒性物質16及び界面活性剤14はそれぞれエマルション粒子界面において安定に保持されることとなり、更に水相10中にはラメラ構造の微細に分散したもの等が存在しないため、その凝集によるブツの発生やゲル構造の再構築も生じ得ない。従って本発明に係る化粧水型乳化組成物は、極めて低粘度であり、化粧水状の優れた製造適性及び使用性を備えている。

【0009】すなわち、本出願の請求項1記載の化粧水状乳化組成物は、（1）両親媒性物質-界面活性剤-水系において常温以上でゲルを形成し得るものの中から選択された両親媒性物質及び界面活性剤と、（2）組成物中4重量%以上の油分と、（3）水と、（4）保湿剤と、を含み、両親媒性物質及び界面活性剤の合計量に対し、油分量が1~10倍量であり、前記両親媒性物質及び界面活性剤は、その実質的全量が油滴界面に存在し、系の粘度が30cps以下であることを特徴とする。また、油分には、該油分に対し15重量%以上の半固型油分が含まれていることが好適である。

【0010】また、保湿剤の合計量が組成物に対し10重量%以上であることが好適である。また、両親媒性物質及び界面活性剤の境界面存在量は、DSCによるピーク面積比で90%以上であることが好適である。また、両親媒性物質及び界面活性剤が、両親媒性物質-界面活性剤-水系において形成されるゲルの転移温度が60℃以上であるものの中から選択されることが好適である。また、乳化粒子径が0.15μm以下であることが好適である。また、両親媒性物質は炭素鎖長が16以上である高級アルコール及び/又は高級脂肪酸よりなることが好適である。また、界面活性剤がカチオン界面活性剤又はアニオン界面活性剤よりなることが好適である。

【0011】以下、本発明の構成を更に詳細に説明する。本発明において特徴的な、水相-油相境界面に移行

される両親媒性物質及び界面活性剤は、両親媒性物質-界面活性剤-水系において特異的にゲルを形成する必要がある。特に乳化安定性を考慮する場合には、ゲルがα-typeであると、その安定性が良好であり、さらにゲルの転移温度が60℃以上であることが好適である。なお、ゲルがα-typeであることはX線回折での2θの強い単一のピークにより判別できる。

【0012】このように水系で且つ常温以上でゲルを形成する両親媒性物質-界面活性剤の組合せとして、ベヘン酸及び/又はベヘニルアルコール（両親媒性物質）-ベヘン酸/水酸化カリウム脂肪酸石鹼（界面活性剤）、あるいはステアリン酸及び/又はステアリルアルコール（両親媒性物質）-ステアリン酸/水酸化カリウム脂肪酸石鹼（界面活性剤）、ステアリルアルコール（両親媒性物質）-セチル硫酸ナトリウム（界面活性剤）、ベヘニルアルコール（両親媒性物質）-塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム（界面活性剤）、ベヘニルアルコール（両親媒性物質）-塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（界面活性剤）の組み合わせが好適である。なお、例えばベヘン酸及びステアリン酸等の様に、炭素鎖長が長く、かつ鎖長の異なる組み合わせを用いることにより、乳化安定性をより向上させることができる。

【0013】なお、両親媒性物質とは界面活性を有するが、それ自体は疎水性が強く一般の界面活性剤ほど界面活性を有さないものであり、例えば高級脂肪酸、高級脂肪族アルコール、モノグリセリド、グリセロールモノアルキルエーテル、モノアルキルアミン、およびステロール骨格を有する化合物（コレステロール、フィトステロール）等がある。また、本発明において、両親媒性物質及び界面活性剤は、水相に対し1重量%以上配合することが必要である。水相に対し1重量%未満であると、油相を十分に分散させ、透明化、低粘度化することができない場合がある。

【0014】また、本発明において油相は、組成物中4重量%以上であることが必要である。4重量%未満である場合には、皮膚からの水分の蒸散の抑制、使用感触の向上などの、油相成分の有する機能を十分に発揮することができない。なお、油相量は両親媒性物質-界面活性剤の合計量に対し等量以上10倍以下である。油相量が両親媒性物質-界面活性剤の合計量の等量より少ない場合には、乳化状態の経時安定性が悪化する傾向にある。また、油相量が10倍を越えると、クリーミングを生じる場合がある。

【0015】また、乳化粒子径は0.15μm以下、特に0.10μm以下が好適である。粒子径が0.15μmを越えると、低粘度ではクリーミングを生じる恐れがある。ここで用いられるエマルションの平均粒子径は、動的光散乱法により測定されたものであり、具体的にはNICOMP-270（HIAC/ROYCO社製）によって測定したものである。

【0016】本発明において、系中に配合する油状成分は液状油分、固型油分、半固型油分又は水に難溶性の物質のいずれでもよく、例えば、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミソ油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、月見草油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン等の液体油脂、カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油等の固型油脂、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カボックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル等のロウ類、流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワラン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアレン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル-2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、セトステアリンアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸-2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソプロピル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジ

-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸-2-ヘキシルデシル、パルミチン酸-2-ヘキシルデシル、アジピン酸-2-ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸-2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル等の合成エステル、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸（ベヘニル）酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、ラノリン脂肪酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコサペンタエン酸等の高級脂肪酸、ラウリンアルコール、セチルアルコール、ステアリンアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリンアルコール、モノステアリングリセレンエーテル（バチルアルコール）、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリンアルコール、オクチルドデカノール等の直鎖、分岐高級アルコール、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコン油、パーフルオロデカリン、パーフルオロヘキサン、トリパーフルオロ-n-ブチルアミン等のパーフルオロカーボンないしパーフルオロポリエーテル、ビタミンA及びその誘導体、ビタミンD及びその誘導体、ビタミンE及びその誘導体、ビタミンK及びその誘導体等のビタミン類、ステロール類、天然及び合成の香料等が挙げられ、このうち融点が常温以下を液状油分、融点が常温以上を固型、半固型油分と区別される。

【0017】そして、本発明において、油分の15%以上を半固型油分、例えばワセリン、高含水性コレステリル誘導体などとするこゝで、保湿剤のなじみの悪さ、ぬめり感、或いはべたつきなどを改善することができる。また、水に難溶性の物質としては、ユビキノン、ビタミンP等のビタミン類、塩酸クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、イルガッサンDP300等の殺菌剤、酢酸デキサメタゾン等の薬剤、パラアミノ安息香酸（以下PABAと略す）、N,N-ジメチルPABAオクチルエステルなどの紫外線吸収剤、パラベン等の防腐剤等が挙げられる。

【0018】また、本発明において、保湿剤としては、グリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビトール、乳酸ナトリウム、2-ピロリドン-5-カルボン酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウムなどが挙げられる。そして、これらを組成物中10重量%以上配合することで、優れた保湿効果を発揮することができる。また、保湿剤の配合により、前述したべたつきなどを生じる場合があるが、これは半固型油分の配合により大幅に改善される。

【0019】本発明の乳化組成物は、以上の必須成分を有する混合分散液をホモキサーよりも強力な剪断力を

かけられる乳化機、例えばマントンゴウリン、フレンチプレス、コロイドミル、マイクロフルイダイザー、超音波乳化機など、強力な剪断力で処理することにより、その透明性、安全性、安定性を向上させることができる。また、マントンゴウリン、フレンチプレス、マイクロフルイダイザー等の高圧ホモジナイザーを用いる場合には、1000psi以上の圧力下で乳化するのが好ましいが、さらに好ましくは3000psi以上が好適である。本発明にかかる乳化処理は、系全量を行ってもよいし、場合によっては一部を処理し、その後に水あるいは多価アルコール等の他の配合物により希釈してもよい。また乳化時の温度は、系中の界面活性剤と両親媒性物質が水とともに形成するゲルの転移温度以上で行なうのが望ましい。

【0020】本発明の乳化組成物については、他にも各種の成分を配合することができる。そのような成分の中で水相成分としては、例えばエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリンなどのポリグリセリン、グルコース、マルトース、マルチトール、蔗糖、フルクトース、キシリトール、イノシトール、ペンタエリスリトール、マルトトリオース、澱粉分解糖、澱粉分解糖還元アルコールなどが挙げられる。さらに、例えばビタミンB群、ビタミンC及びその誘導体、パントテン酸及びその誘導体、ビオチン等のビタミン類などの水溶性活性物質、グルタ

ミン酸ナトリウム、アルギニン、アスパラギン酸、クエン酸、酒石酸、乳酸などの緩衝剤、EDTAなどのキレート剤などの他、紫外線吸収剤、各種色素の一種または二種以上の水溶液が挙げられる。

【0021】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げつつ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

両親媒性物質及び界面活性剤の油滴界面における存在量
前述したように、本発明において界面活性剤及び両親媒性物質の油滴界面における存在量及び水相中への残存量は、保存中の水溶液状物性及び安定性に極めて重大な影響を与える。

【0022】そこで、本発明者らはまず、簡略化した系である試験例1、2、3及び4にかかる乳化組成物を製造し、完成時の物性及びその経時変化、皮膚塗布時の使用感触について検討を行った。即ち、両親媒性物質及び界面活性剤の油滴界面における存在量は、ゲルの転移のピーク面積変化により見積もることができる。そこで、転移温度の測定を示差走査熱量計(DSC)、具体的にはDSC120(セイコー電子工業株式会社製)を用いて行い、得られたDSC昇温曲線に於て観測された吸熱ピークの頂点の温度を転移温度とした。

【0023】

【表1】

	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4
1) ベヘニルアルコール	1.0	1.0	1.0	1.0
2) ステアリルアルコール	0.5	0.5	0.5	0.5
3) ベヘニン酸	0.5	0.5	0.5	0.5
4) ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5
5) 流動パラフィン	—	5.0	5.0	5.0
6) KOH	0.15	0.15	0.15	0.15
7) 1,3-ブチレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0
8) イオン交換水	15.0	15.0	15.0	15.0
9) イオン交換水	残量	残量	残量	残量

(製法)

試験例1: (1)~(4)を80℃で攪拌混合する。これを(6)~(9)の混合液を70℃で加熱溶解したものに攪拌しながら混合し、80℃においてホモミキサーで処理する。

【0024】試験例2~4: (1)~(5)を80℃で攪拌混合する。これを(6)~(8)の混合液を70℃で加熱溶解したものに攪拌しながら混合し、80℃において、試験例2はホモミキサーで乳化した後(9)を攪拌混合、試験例3は500psiの圧力下で高圧ホモジナイザーを用い乳化した後(9)を攪拌混合、試験例4は7000psiの圧力下で高圧ホモジナイザーを用い乳化

した後(9)を攪拌混合し、それぞれ乳化粒子径の異なる試料を得た。

【0025】図4にはエマルションの微細化に伴うDSC昇温曲線の変化が示されている。同図において試験例1は油分を抜去した系であるが、75℃に単一の転移ピークが観察された。油分を抜去した系ではエマルションの形成が行なわれないことから、前記両親媒性物質及び界面活性剤は水相中でゲルを形成しこの状態が同図に示されることとなる。試験例2~4は油分を配合した系で、乳化粒子径は、それぞれ1~10μm, 0.24μm, 0.07μmであった。乳化粒子の微細化とともにDSC曲線は高温側のピークが減少し、試験例4では最

も低温のピークのみとなっており、粒子径が小さくなる過程において水相中のゲルを構成する両親媒性物質及び界面活性剤がエマルションの界面積の増大にともない界面に移行し、水相中の両成分が減少することを示唆している。

【0026】なお、ここでエマルションの平均粒子径測定は、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の場合顕微鏡観察により行なった。平均粒子径が、 $1\mu\text{m}$ 以下の場合動的光散乱法により測定を行い、具体的にはNICOMP-270 (HYAC/ROYCO社製)を用いた。平均粒子径が $0.07\mu\text{m}$ の試験例4のDSC曲線は、 63°C に単一の転移ピークのみとなっていることから、両親媒性物質及び界面活性剤はそのほとんどがエマルションの界面に

移行している状態を示しており、粒子径が増大していくにつれて高温側のピークの割合が大きくなっていることは水相中のゲル構成物質の量即ち両親媒性物質及び界面活性剤の量が増大していることを示している。ここで、水溶液状の外観と商品レベルでの安定性を保証する上で、DSC曲線が低温側ピークのみとなることが望ましいが、高温側ピークの面積が全体の10%程度存在していても良い。

【0027】以上のように製造された試験例1, 2, 3及び4にかかる乳化組成物は、下記のような物性及び使用感を有していた。

【表2】

	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4
乳化粒子径	—	$1\sim 10\mu\text{m}$	$0.24\mu\text{m}$	$0.07\mu\text{m}$
直後粘度	55 cps	220 cps	25 cps	12 cps
外観	白濁	白濁	やや白濁	半透明
40°C1か月後 安定性	—	○	△	○
		(濁度上昇・クリーミング)		

【0028】前記表2より明らかなように、試験例2は粘度が高く水溶液状の物性は得られない。さらに試験例3は、透明性が増し粘度も低くなり水溶液状の物性に近づくが、両親媒性物質及び界面活性剤が水相中に残存することから安定性(経時でブツの発生や濁度上昇、クリーミング等)は悪化する。これに対して試験例4は、低粘度で透明性も高く水溶液状の物性を有し、且つその安定性も良好で優れた使用感を得ることができた。

油相量

次に本発明者らは油相量と使用感、粘度などの相関を検討した。すなわち、皮膚外用剤への油分の配合により肌に適切な油分が供給され、しかもその被覆効果などにより皮膚に対してエモリエント効果を与えることが知られているが、一方で油分の配合は化粧水に要求されるみずみずしい潤い感を損う。

【0029】

【表3】

	試験例5	試験例6	試験例7	試験例8
1) POE(20)ソルビタン モノステアリン酸エステル	2.0	2.0	2.0	2.0
2) 流動パラフィン	—	2.0	3.0	8.0
3) ワセリン	—	1.0	1.0	2.0
3) 1,3-ブチレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0
4) イオン交換水	15.0	15.0	15.0	15.0
5) イオン交換水	残量	残量	残量	残量
粘度(cps)	15	26	316	2150
性状	透明	白濁	白濁	白濁
使用感	△	△	×	×
エモリエント効果	×	△	○	○

【0030】なお、製造法は基本的に前記試験例4に準

じた。上記表3より明らかなように、通常的水中油型乳

化組成物に汎用される界面活性剤（POE（20）ソルビタンモノステアリン酸エステル）を用いて通常の乳化操作を行なった場合には、流動パラフィンによるエモリエント効果を充分に発揮させるためには4重量%以上の油分の配合が必要であるが、反面、化粧水に期待されるみずみずしい使用感が欠如するとともに白濁、粘度の急

上昇が認められ、乳液状となってしまった。そこで、本発明者らは界面活性剤の変更と共に、乳化条件の検討を行なった。なお、各製造方法は、前記試験例4に準じた。

【0031】

【表4】

試験例	9	10	11	12	13	14	15
1) ベヘニルアルコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2) ステアリルアルコール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
3) ベヘニン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
4) ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
5) 流動パラフィン	-	2.0	3.0	8.0	12.0	17.0	25.0
6) ワセリン	-	1.0	1.0	2.0	3.0	3.0	5.0
7) KOH	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
8) 1,3-ブチンジオール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
9) イオン交換水	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
10) イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
粘度(cps)	13	12	14	18	21	28	525
性状	白濁	半透明	半透明	半透明	半透明	半透明	白濁
使用感	△	○	○	○	○	○	△
エモリエント効果	×	△	○	○	○	○	○

【0032】上記表4より明らかなように、本発明の実施例に相当する試験例11～14によれば、油相を4%以上としたにもかかわらず、性状はむしろ半透明となり、しかも優れたエモリエント効果、使用感が得られた。但し、油分量が合計20重量%を越える（試験例15）と、性状が乳液状となり、しかも粘度も上昇するため化粧水状の使用感は得られなくなる。従って、本発明において組成物への油分の配合量は4～20重量%が好適である。

【0033】保湿剤量及び半固型油分量

次に本発明者らは保湿剤の添加について検討を行なった。すなわち、化粧水に要求される機能として、肌の保湿機能は重要な意義を有している。しかしながら、保湿剤の添加はべたつきの発生などにもつながり、両者の両立が要求される。一方、従来化粧水には多量の油分が配合しにくかったにもかかわらず、前記試験例より明らかなように本発明によれば油分の配合が可能となり、しかもこの油分、特に半固型油分に保湿剤に起因するべたつき防止効果があることを見出した。

【表5】

試験例	16	17	18	19	20	21	22
1) ベヘニルアルコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2) ステアリルアルコール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
3) ベヘニン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
4) ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
5) 流動パラフィン	-	4.0	4.0	3.0	4.0	3.0	3.0
6) ワセリン	-	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	1.0
7) KOH	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
8) 1,3-ブチンジオール	0.0	3.0	5.0	5.0	15.0	15.0	20.0
9) デイタイムリセリン	0.0	3.0	5.0	5.0	15.0	15.0	20.0
9) イオン交換水	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
10) イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

粘 度(cps)	13	12	12	14	15	15	17
性 状	白濁	半透明	半透明	半透明	半透明	半透明	半透明
使用感	△	○	△	○	△	○	△
保湿効果	×	△	○	○	○	○	○

【0034】上記表5より明らかなように、保湿剤（1, 3-ブチレングリコール及びダイナマイトグリセリン）が10%未満ではさほど使用感の悪化を生じることはないが、10%を越えるとべたつきを生じる。この場合にも、半固型油（ワセリン）を油相成分に加えることにより、使用感の改善を図ることができる。

【0035】乳化粒子径

次に、本発明者等は本発明にかかる油相の乳化粒子径と安定性、外観の相関についての検討を行った。即ち、本発明に係る乳化組成物の内相にあたる油相の乳化粒子径が大きい場合には、濁度の上昇、粘度の上昇により水溶液状の物性が損なわれるとともに、安定性（クリーミング等）を悪化させる恐れがある。

【0036】そこで、本発明者らは、次の処方に基づき皮膚外用剤として好適な化粧水型乳化組成物を製造した。この際、マントンゴーリンを用い乳化を行ったが、その剪断力を調整し、各乳化粒子径を調整した。

- | | |
|----------------|------|
| (1) ベヘニルアルコール | 1.0% |
| (2) ステアリルアルコール | 0.5% |
| (3) ベヘニン酸 | 0.5% |

- | | |
|-------------|-------|
| (4) ステアリン酸 | 0.5% |
| (5) 流動パラフィン | 5.0% |
| (6) ワセリン | 1.0% |
| (7) 水酸化カリウム | 0.15% |

- | | |
|--------------------|-------|
| (8) 1, 3-ブチレングリコール | 10.0% |
| (9) イオン交換水 | 10.0% |
| (10) イオン交換水 | 残 量 |

（製法）（1）～（5）を80℃で攪拌混合する。これを、（6）～（9）の混合液を80℃で加熱溶解したものに攪拌しながら混合し、80℃においてホモキサー及び種々の圧力下において高圧ホモジナイザーを用い乳化したのち、（10）を攪拌混合し、それぞれの乳化粒子径の異なる試料を得た。なお、前記処方において、ベヘン酸及びステアリン酸と水酸化カリウムで脂肪酸石鹸を作り、これが界面活性剤として機能する。また、未中和のベヘン酸、ステアリン酸と、ベヘニルアルコール及びステアリルアルコールが両親媒性物質として機能する。

【0037】次の表6に結果を示す。

【表6】

乳化粒子径	粘 度	安定性	外 観
0.05 μ	13.5 cps	○	半透明
0.06 μ	13.5 cps	○	半透明
0.09 μ	14.5 cps	○	半透明
0.11 μ	13.0 cps	○	半透明
0.14 μ	15.2 cps	○	やや白濁
0.17 μ	17.1 cps	△	やや白濁
0.20 μ	18.5 cps	△	白濁
1～5 μ	37.0 cps	×	白濁

安定性：1ヶ月後の安定性を視覚的に評価した。

【0038】前記表6より明らかなように、乳化粒子径が0.1 μ m程度までは安定性、外観とも極めて良好である。そして、乳化粒子径が0.15 μ m程度となると、安定性に問題はないものの、外観がやや白色の度合いを強くする。さらに、粒子径が0.15 μ mを越えると安定性が悪化（クリーミング）し、また外観も白濁の傾向を強くする。従って、本発明にかかる乳化組成物において好適な乳化粒子径は、0.15 μ m以下、特に0.10 μ m以下であることが理解される。

【0039】

両親媒性物質と界面活性剤の合計量と油の量の比

次に、本発明者らは両親媒性物質と界面活性剤の合計量と油の量の比について検討を行った。即ち、前述したように本発明に係る乳化組成物においては、両親媒性物質及び界面活性剤の実質的全量が油滴界面に移行させる必要がある。乳化粒子の微細化には限界が有り、油の配合量が少ないと相対的に界面積量は小さくなる。このため、両親媒性物質と界面活性剤を十分に界面に移行させることが困難となり、結果としてゲル構成成分が残存し、乳化組成物の安定性を著しく悪化させる恐れがある。そこで、次の処方に基づき皮膚外用剤として好適な化粧水型乳化組成物を製造し、それぞれの乳化粒子径及び経時安定性について検討を行った。

【0040】

【表7】

1) ベヘニルアルコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2) ステアリルアルコール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
3) 塩化ベヘニル トリメチルアンモニウム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
4) 流動パラフィン	0.8	1.0	2.0	4	8.0	16
5) ワセリン	0.2	0.25	0.5	1	2.0	4.0
6) 1,3-ブチンジオール	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
7) イオン交換水	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
8) イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
乳化粒子径	0.020	0.023	0.025	0.035	0.070	0.140
経時安定性	×	○	○	○	○	○
透明性	△	△	○	○	○	○

(製法) (1), (2), (4), (5) を 80°C で攪拌混合する。これを、(3), (6), (7) の混合液を 80°C で加熱溶解したものに攪拌しながら混合し、80°C、5000psi の圧力下において、高圧ホモジナイザーを用い乳化した後、(8) を攪拌混合して試料を得た。

【0041】 前記表7より明らかなように、界面活性剤—両親媒性物質の合計量 (2.5%) に対し、油相である流動パラフィン及びワセリンを 1.0~20.0% に

変化させると、該流動パラフィンの量が少ないほど乳化粒子径は小さくなるにもかかわらず、経時安定性はむしろ低下することが理解され、界面活性剤—両親媒性物質の合計量と油相の比は、好ましくは 1/1 以上であることが示唆される。また、本発明者らは、両親媒性物質と界面活性剤の合計量としっとり感について検討するため、以下のような試験を行った。

【0042】

【表8】

1) ベヘニルアルコール	1.0	0.2	0.08	0.06
2) ステアリルアルコール	0.5	0.1	0.04	0.03
3) 塩化ベヘニル トリメチルアンモニウム	1.0	0.2	0.08	0.06
4) 流動パラフィン	4.0	4.0	4.0	4.0
5) ワセリン	1.0	1.0	1.0	1.0
6) 1,3-ブチンジオール	15.0	15.0	15.0	15.0
7) イオン交換水	15.0	15.0	15.0	15.0
8) イオン交換水	残量	残量	残量	残量
しっとり感	◎	◎	○	×

(製法) (1), (2), (4), (5) を 70°C で攪拌混合する。これを、(3), (6), (7) の混合液を 70°C で加熱溶解したものに攪拌しながら混合し、70°C、5000psi の圧力下において、高圧ホモジナイザーを用い乳化した後 (8) を攪拌混合して試料を得た。表8より明らかなように、油相 (5%) に対し界面活性剤—両親媒性物質の合計量を 2.5~0.15% と変化させると、界面活性剤—両親媒性物質の合計量が少ないほどしっとり感が損われることが理解され、その合計量は 0.2% 以上、好ましくは 0.5% 以上であることが示唆される。

【0043】 両親媒性物質ないし界面活性剤の組成

次に、本発明者等は界面活性剤及び両親媒性物質の組成について検討を行った。すなわち、本発明において用いられる界面活性剤及び両親媒性物質は、界面活性剤—両親媒性物質—水系で、少なくとも水相の凝固点から常温の温度範囲でゲルを形成することが必要であり、好ましくはゲルの転移温度は 60°C 以上である。ここで、一般に界面活性剤—両親媒性物質—水系で形成されるゲルの転移温度はゲルを形成しなくなる (流動を始める) 温度の 10 ないし 20°C 高い温度であり、60°C 以上の転移温度を示す場合、常温ではゲルを形成し得るものと考えられる。そこで、次のような基本組成に対し界面活性剤及び両親媒性物質の組み合わせによる特性の変化につい

て検討を行った。

【0044】

乳化組成物

(1) 流動パラフィン	5.0
(2) ワセリン	1.0
(3) 界面活性剤	1.0
(4) 両親媒性物質	1.5
(5) 1,3-BG	10.0
(6) イオン交換水	20.0
(7) イオン交換水	残 量

ゲル

(1) 界面活性剤	1.0
(2) 両親媒性物質	1.5
(3) イオン交換水	残 量
(製法)	

乳化組成物：(1)，(2)，(4)を70～80℃で攪拌混合する。これを(3)，(5)，(6)の混合液を80℃で加熱溶解したものに攪拌しながら添加し、乳化する。この乳液を7000psiの圧力下、70～80℃において高圧ホモジナイザーを用いて乳化した後(7)を攪拌混合して試料とした。

ゲル：(2)を80℃で攪拌混合する。これを(1)，(3)の混合液を80℃で加熱溶解したものに攪拌しながら添加し、ホモミキサーで処理し試料とした。結果を表9～表11に示す。

【0045】各表において、2種類の界面活性剤あるいは両親媒性物質の記述がある場合は、それぞれ重量比で1：1の組成で配合している。

【表9】

界面活性剤	セチル硫酸ナトリウム	ラウリル硫酸ナトリウム	塩化ベヘニル トリメチルアンモニウム	塩化ステアрил トリメチルアンモニウム
両親媒性物質	ベヘニルアルコール ステアarylアルコール	ベヘニルアルコール	ベヘニルアルコール	ベヘニルアルコール
ゲルの転移温度	75℃	68℃	79℃	77℃
乳化組成物(40℃・1M)	○	○	○	○
の安定性 (5℃・1M)	○	○	○	○

【0046】

【表10】

界面活性剤	POE(15) オレイルエーテル	ベヘニン酸カリウム ステアリン酸カリウム	ステアリン酸カリウム	ステアリン酸カリウム
両親媒性物質	セチルアルコール ステアarylアルコール	ベヘニルアルコール ステアarylアルコール	ベヘニルアルコール ステアarylアルコール	セチルアルコール ステアarylアルコール
ゲルの転移温度	57℃	78℃	73℃	67℃
乳化組成物(40℃・1M)	×	○	○	△
の安定性 (5℃・1M)	△	○	○	○

【0047】

【表11】

界面活性剤	ステアリン酸カリウム パルミチン酸カリウム	ステアリン酸カリウム	ステアリン酸カリウム
両親媒性物質	セチルアルコール ステアarylアルコール	ステアarylアルコール	セチルアルコール
ゲルの転移温度	64℃	69℃	64℃
乳化組成物(40℃・1M)	△	△	×
の安定性 (5℃・1M)	○	○	△

安定性の評価： ○ 良好
△ 濁度の上昇又は凝集物の生成
× 固化

上記表9～表11より明らかなように、界面活性剤及び両親媒性物質の組合せは、ゲルの転移温度の高い組合せが安定性は良好で、しかも炭素鎖長の異なる組合せを

用いた場合に、極めて良好な安定性を得ることが出来る。

実施例1 化粧水

(1) ダイナマイトグリセリン	10.0
(2) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(3) ベヘニン酸	0.5
(4) ステアリン酸	0.5
(5) ベヘニルアルコール	1.2
(6) ステアリルアルコール	0.3
(7) ワセリンP	1.0
(8) 流動パラフィン	4.0
(9) ブチルパラベン	0.1
(10) KOH	0.13
(11) 香料	0.1
(12) 精製水	15.0
(13) 精製水	残部

(3)～(11)を70℃で攪拌混合する。これを(1), (2), (12)の混合液を70℃で加熱溶解したものに攪拌しながら添加し、乳化する。この乳液を6000psiの圧力下、75℃において高圧ホモジナイザーを用いた乳化した後、(13)を攪拌混合し半透明

実施例2 化粧水

(1) ダイナマイトグリセリン	10.0
(2) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(3) ベヘニン酸	0.8
(4) ステアリン酸	0.8
(5) ベヘニルアルコール	2.0
(6) ステアリルアルコール	0.4
(7) ワセリンP	2.0
(8) 流動パラフィン	6.0
(9) ブチルパラベン	0.1
(10) KOH	0.2
(11) 香料	0.1
(12) 精製水	15.0
(13) 精製水	残部

実施例1に準じて化粧水を製造した。得られた美容液のエマルションの平均粒子径を動的光散乱法で測定したところ0.05μm、粘度は10cpsであった。

【0050】

【発明の効果】以上説明したように、本発明にかかる化粧水型乳化組成物によれば、両親媒性物質及び界面活性剤の実質的全量を油相と水相の境界面に存在させることにより比較的多量の油分の配合にもかかわらず、化粧水状の物性をもたせることが可能となる。

【0048】以下に、本発明にかかる組成物の具体例を示す。

【0049】

な低粘度の美容液を得た。得られた美容液のエマルションの平均粒子径を動的光散乱法で測定したところ0.05μm、粘度は10cpsであった。

【図面の簡単な説明】

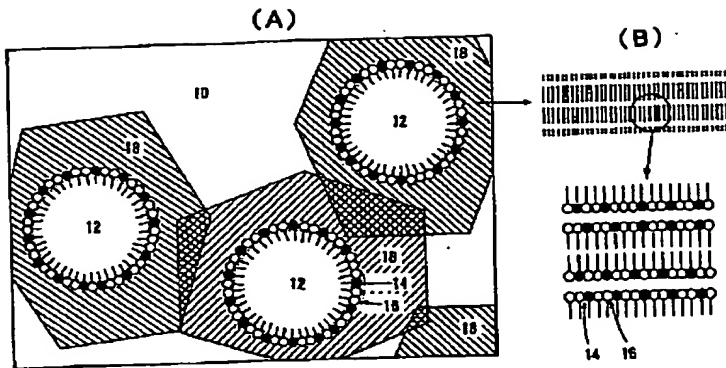
【図1】一般的な化粧水型乳化組成物の乳化状態の概念図である。

【図2】一般的な化粧水型乳化組成物の乳化安定性の悪化要因の説明図である。

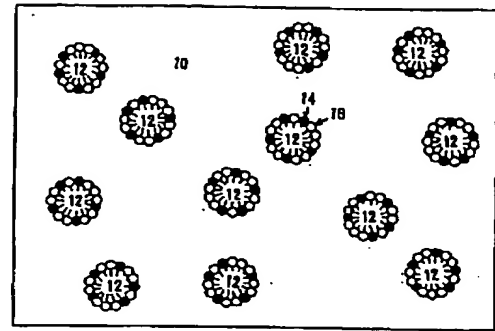
【図3】本発明にかかる化粧水型乳化組成物の乳化状態の説明図である。

【図4】本発明にかかる化粧水型乳化組成物のDSC昇温曲線の説明図である。

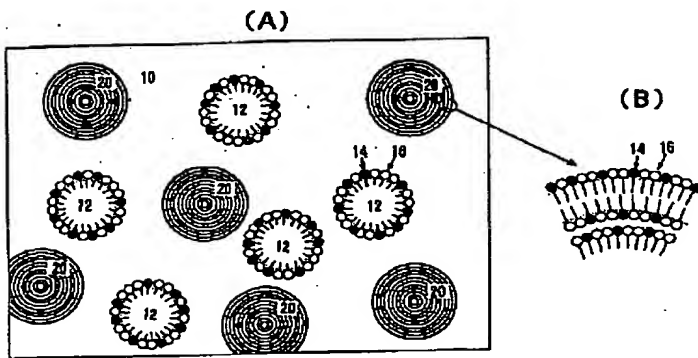
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

